

Table 3. D. Storage in keg (20°C)

α -Starch (wheat flour)	Date	Initial	10 days	
	Allyl mustard oil Period of addition	mg	mg	%
0.5%	before	9.97	8.36	83.9
	after	9.62	7.75	80.3
1 %	before	10.17	8.63	84.2
	after	10.49	7.83	74.8
2 %	before	9.77	8.34	85.3
	after	9.70	7.74	79.8
3 %	before	9.67	7.91	82.1
	after	9.85	7.68	77.9
4 %	before	10.35	8.20	79.2
	after	10.54	7.80	74.0
5 %	before	10.94	8.25	75.5
	after	10.45	7.54	73.4
Control	before	10.04	7.46	73.4
	after	9.74	7.34	72.9

Initial allyl mustard oil content is 100%

の添加品に於て分離しない。

(2) 小麦粉 α -澱粉を0.5%~5%の範囲で添加し、同様の試験を行つた。添加量は1%~2%に於て最も良い効果を示し、0.5%、3%は之に次ぎ、4%、5%と多くなるに従い次第に効果が少なくなつて来る。

終りに臨み御指導並びに御校閲を賜つた阪大寺本四郎教授、 α -澱粉使用について御教示下さつた大谷女短大高岡研一教授、試料を提供下さつた尾西食品花岡明氏、静岡田丸屋商店、實験を援助下さつた矢崎より子君に深謝致します。

本報の一部は1955年4月の日本薬學會年會に於て発表した。

尙本研究費の一部は静岡縣委託研究費によつた。

文 献

- 1) 小島: 本誌, 32, 73 (1954). 2) 小島: 本誌, 32, 389 (1954). 3) 小島, 故本吉: 本誌, 33, 162 (1955).
(昭和30, 5, 11受理)

合成清酒に関する研究 (第4報) 糖質原料に就いて (其の1) 澱粉の精製

坂 本 政 義 (株式會社科學研究所)

緒 言

酒造の糖質原料として精製不十分な澱粉を其儘利用する場合に所謂澱粉醗酵臭・一生臭・特異臭一が醗酵中に生じ易い。此は澱粉粒の内外に介在する不純物に基因すると考えられるので使用に際しては澱粉を可及的に精製して夾雜物を除去する事が望ましい。依つて、此の見地から澱粉の精製に就いて検討する事とした。澱粉の精製法としては鹽酸法に TAYLOR¹⁾, SAMEC²⁾, 苛性苛達法に SAMEC³⁾, 過鹽素酸法に SCHMIDT⁴⁾, 又、有機溶剤精製としてメタノール處理法に WHISTLER⁵⁾, デオキサン法に LEHRMAN⁶⁾, 各種溶剤の検討に SCHUCH⁷⁾, 且つ米澱粉の精製法に佐藤氏⁸⁾の報告がある。著者は酸として乳酸, アルカリとして苛性加里, 消石灰, 溶剤としてアルコール其他二、三を選び、澱粉中の主なる夾雜物—脂肪, 蛋白, 灰分等—を除去するを目的として各種

要 約

(1) わさび漬に藥劑 (α -澱粉, サリチル酸, ビタミンK₃, ゼラチン, アルブミン, アラビヤゴム, ペニシリン及びテラマイシン) を添加する場合, 添加方法として, 製造時及び製造後に分ち, 貯藏温度として, 室温 (最高17°C, 最低6.5°C), 20°C及び37°Cに分けて貯藏し, 貯藏中のアリル芥子油の變化, 味, 臭, 色及び液の分離の狀態について比較検討した。

a) アリル芥子油は大體に於て藥劑添加品が對照品に比して多量殘留し, α -澱粉に於て特に勝れている。

b) 味は α -澱粉及びビタミンK₃の添加品が良い。

c) 臭は α -澱粉, アルブミン及びサリチル酸の添加品が良い。

d) 色は α -澱粉添加品が良い。

e) 液の分離の狀態は α -澱粉, ペニシリン, サリチル酸及びビタミンK₃

(358)

(坂本) 合成清酒に関する研究(第4報)

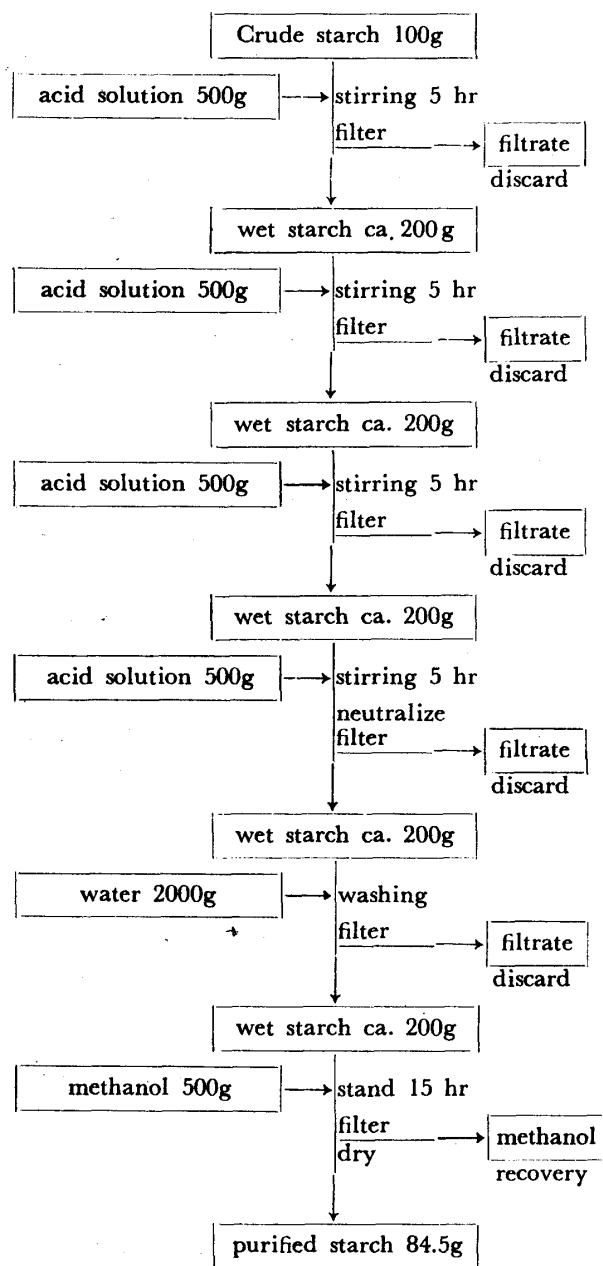
の精製法に従い比較した。以下其の結果に就いて報告する。

実験の部

(1) 水洗に依る精製

澱粉に5倍量の蒸留水を加え攪拌洗滌を4回繰返し各回毎に減壓濾過し最後によく水洗脱水して乾燥し精製品とする。此の操作に際し乳酸にて使用水を酸性とし澱粉の細菌汚蝕を防止した。尚脱水にはメタノールを使用した。次に精製型式を記載する。(註) 各回濾過後の澱粉は大約同量の吸水である。

Form 1. Purification of starch with acid solution



Note : pH of acid solution 4.0
 Stirring with agitator
 Temperature 20~22°C

Table 1. Composition of purified starch and crude starch

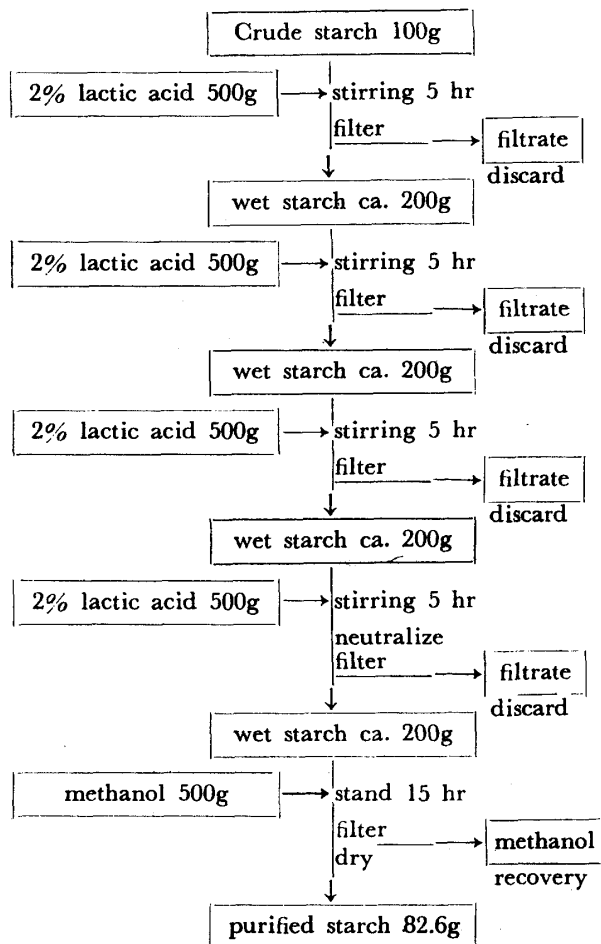
	starch (%)	ash (%)	protein (%)	fat (%)
Purified starch	97.9	0.26	0.24	0.42
Crude starch	96.5	0.38	0.29	0.48
Difference	+1.4	-0.12	-0.05	-0.06

Note : Potato starch is used

Table 1 の數値は無水物としての計算値である(以下同様)。分析値が示す様に此の處理に依て灰分が相當に減少し蛋白、脂肪の一部も除去出來た。

(2) 酸に依る精製

Form 2. Purification of starch with dilute acid



此の方法では稀酸處理に依る無機物の離脱を主たる目的として2%乳酸洗滌に依り不純物を除去した。酸液量は5倍量とした。酸としては特に酒造に關係深い乳酸を選び中和には苛性曹達よりも苛性加里を選んだ。これは乳酸加里が僅か残存したとしても酒造に悪影響を及ぼさないと思われるからである。

Table 2 に於いて灰分は半減し次で脂肪が減少し、蛋白の減少は僅かであつた。一方澱粉は1.6%向上した。

(3) アルカリに依る精製

0.2%苛性加里, 0.03%消石灰, 及び其の混合液を使用し前項の酸洗滌の場合と同じく洗滌して澱粉に介在する蛋白質, 脂肪を除去する事を目的とした。消石灰は再結して精製度の高いものを使用した。操作中は強く攪拌し物理的にも洗滌を支援した。即ち、攪拌に依り澱粉粒の接觸機會が多くなり、且つ泡立ちが激しくなつて物理的に不純物の除去を促し精製の効果をあげる事が出来る。尙、防腐の爲僅かメタノールを添加した。

Table 3. Composition of starch treated with alkali

No.	Cleaning agent	Starch (%)	Ash (%)	Protein (%)	Fat (%)
1	0.2% KOH	97.8	0.25	0.15	0.29
	Difference	+1.3	-0.13	-0.14	-0.19
2	0.03% Ca(OH) ₂	96.9	0.33	0.24	0.40
	Difference	+0.4	-0.05	-0.05	-0.08
3	0.20% KOH 0.03% Ca(OH) ₂ mix	98.1	0.24	0.15	0.28
	Difference	+1.6	-0.14	-0.14	-0.20

Note: Potato starch is used

(4) アルコール性酸, アルカリに依る精製

前項に於ては酸, アルカリ丈の處理であつたが更に之をアルコール性として洗滌し二重の効果をあげた。

(a) アルコール性酸液

メタノールに乳酸を溶解して稀酸性アルコール液で處理した。

乳酸2%, メタノール80%のアルコール性酸液を澱粉の5倍量添加し、温度30°Cに於いて攪拌し乍ら5hr宛4回洗滌し精製した。

Table 4a. Composition of starch treated by Form 4a

	Starch (%)	Ash (%)	Protein (%)	Fat (%)
Purified starch	97.6	0.21	0.17	0.27
Difference	+1.1	-0.17	-0.12	-0.21

Note: Potato starch is used

Table 4a に於いて灰分, 脂肪は著しく減少し次で蛋白も可成り減少した。

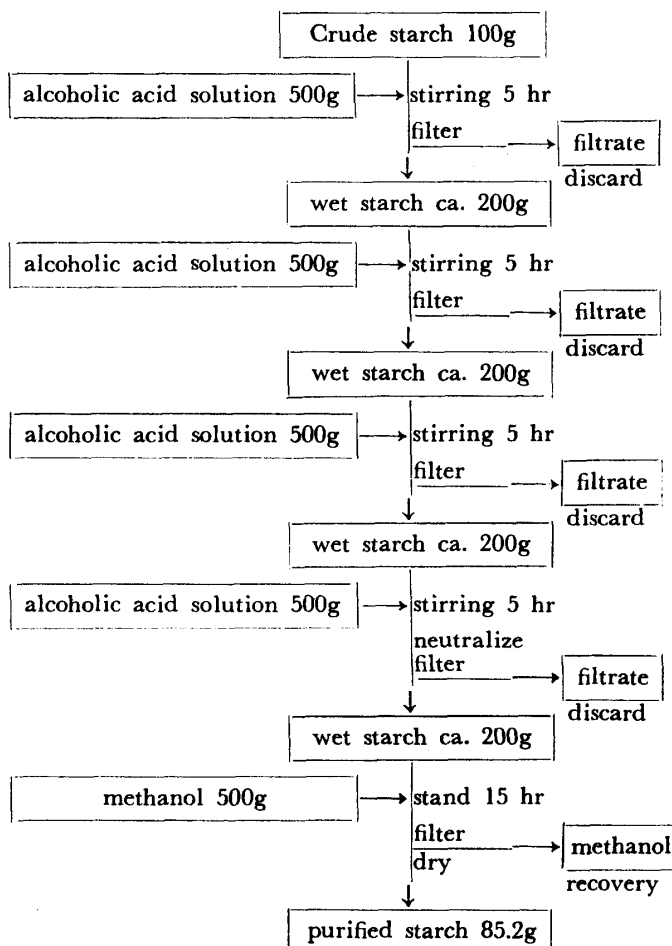
Table 2. Composition of starch treated by Form 2

	Starch (%)	Ash (%)	Protein (%)	Fat (%)
Purified starch	98.1	0.18	0.22	0.32
Difference	+1.6	-0.20	-0.07	-0.16

Note: Potato starch is used

中和には乳酸を用い乳酸加里, 乳酸石灰としてアルカリを除いた。介在蛋白は主としてグルテリンであるからアルカリ處理は効果的で就中苛性加里, 消石灰混合は好成績であり次で苛性加里單獨處理が良好であつた。消石灰單獨處理は洗滌力が劣つた。Table 3 は其を示す。

Form 4a. Purification of starch with alcoholic acid solution



(360)

(坂本) 合成清酒に関する研究(第4報)

(b) アルコール性アルカリ液

苛性加里0.2%, メタノール80%のアルコール性アルカリ液を澱粉の5倍量添加し30℃にて5hr 宛3回洗滌し精製した。

Table 4b に於いて蛋白質、脂肪の除去は効果的であつたが灰分の除去はアルコール性酸液より悪かつた。

(5) 各種溶剤に依る精製

澱粉中の脂肪はエーテル、石油エーテル、ヘキサン等の溶剤抽出に依て約36時間で其の大部分が除かれるとしている。又脂肪類は澱粉の種類に依て離脱の形態が異なり、例えば石鹼化されて除かれ、或は磷脂質の形態をとつて除去されると云う夫々の特質がある。且つ、脂肪類は洗滌抽出操作に於いて初期には溶抽出が早く或限界に達すると其以後は實に遅く而かも離脱し難い。而して其の残存する僅かの脂肪が澱粉の異臭を齎らず傾向がある。従つて、以下、數種の溶剤を用いて SOXHLET 抽出に依る場合と攪拌洗滌に依る場合とに就いて記す。

(a) SOXHLET 抽出

エーテル、メタノール、エタノール、アセトン、デオキサンを選び抽出24時間で脱脂精製した。原料は玉蜀黍澱粉を用いた。其の組成は澱粉93.5%, 脂肪0.68%, 蛋白0.34%, 灰分0.59% (但し無水物として換算) であつた。次に抽出法に依る精製に就いて溶剤別の比較を示す。

Table 5a. Fat and protein contents of starch after purification

No.	Solvent	b.p (°C)	Fat		Protein	
			content (%)	removed (%)	content (%)	removed (%)
1	Ethylether	35	0.19	71.9	0.33	2.91
2	Methanol	65	0.13	80.7	0.26	23.3
3	Ethanol	78	0.15	78.0	0.28	17.6
4	Acetone	56	0.19	71.9	0.31	8.81
5	Dioxane	101	0.38	44.0	0.30	11.8

之等溶剤の中ではメタノール、エタノールが脱脂、脱蛋白に効果があり、デオキサンは脱脂力が少かつた。因に、アルコール抽出中に多少なりとも脱蛋白出来る事から澱粉介在蛋白中にはプロラミン系蛋白も存在して居る事がわかる。デオキサンでも僅か脱蛋白した。

(b) 攪拌洗滌

メタノールとデオキサンに就いて濃度別の洗滌効果を検討した。

Table 5b. Fat and protein contents of starch after purification

Conditions	Starch : solvent	100g : 500g
	Temperature of cleaning	65°C (methanol), 100°C (dioxane)
	Time of cleaning	5 hr
	Number of times	4 times
	Stirring	with agitator
	Vapor cooling	with reflux condenser

	Solvent	Fat		Protein	
		(a) (%)	(b) (%)	(a) (%)	(b) (%)
A-1	Pure Methanol	0.31	54.6	0.28	12.6
2	85% Methanol	0.22	69.2	0.26	23.4
3	75% Methanol	1.40	41.3	0.25	26.5
4	65% Methanol	0.43	36.9	0.22	35.1
B-1	Pure Dioxane	0.41	39.6	0.33	2.94
2	85% Dioxane	0.20	70.5	0.30	11.8
3	75% Dioxane	0.24	64.9	0.29	14.6
4	65% Dioxane	0.31	54.6	0.27	20.1

Note: (a) ... Fat and protein contents after purification

(b) ... Percentage of fat and protein removed.

之等濃度の比較では脱脂にメタノール、デオキサンの85%濃度が良好であり、脱蛋白には65%濃度が良好であつた。

(6) 比較検討

次に精製法第(1)法から第(5)法に至る迄灰分、蛋白質、脂肪等の不純物の除去率を比較する。灰分、蛋白質、脂肪に就いての數字ではあるが當然其に伴う他の夾雑物も一緒に除去出来る筈である。之等の方法に依て精製した澱粉は外觀純白で幾分光澤があり、其儘で

は無臭の極めて綺麗な粉末であつた。

Table 6 の結果から灰分の除去には蒸溜水、稀酸性洗滌、脂肪の除去には SOXHLET 抽出(一例メタノール), 85%メタノール, 85%デオキサン攪拌洗滌、蛋白の抽出には苛性加里0.2%溶液、消石灰0.03%溶液等が良好であつた。総合的な面ではアルコール性酸、アルカリ液に依る洗滌精製が最も効果的であり、次で稀アルカリ、稀酸、85%溶剤が良好であつた。且つ他の見地から云える事は機械的、物

Table 6. Percentage of the impurities removed by purification

No.	Cleaning solution	A (%)	B (%)	C (%)	T
(1)	Dilute acid solution	31.5	17.2	12.5	61.2
(2)	2% lactic acid solution	52.3	24.2	33.5	110.0
(3)a	0.2% potassium hydroxide	34.2	48.1	39.5	121.8
b	0.03% calcium hydroxide	23.4	24.2	26.9	74.5
c	0.2% potassium hydroxide 0.03% calcium hydroxide	36.9	48.2	41.7	126.8
(4)a	Methanolic acid solution	44.7	41.3	44.1	130.1
b	Methanolic alkali solution	31.5	44.7	54.1	130.3
(5)a	Methanol (pure)	—	23.3	80.7	104.0
b	85% methanol solution	—	23.4	69.2	92.6
c	85% dioxane solution	—	11.8	70.5	82.3

Note: $A = \frac{\text{Initial ash content} - \text{Final ash content}}{\text{Initial ash content}} \times 100\%$

A...ash, B...protein, C...fat, T...sum up A, B, C

理化學的因子が洗滌精製に相當寄與するので操作中極力攪拌を行う必要がある。又、經濟面から精製法を検討すると溶剤處理は効果的としても精製價格に難點あり實用的でなく結局攪拌に依る酸、アルカリ處理就中、2%乳酸; 0.2%苛性加里, 0.03%消石灰混液に依て充分に洗滌抽出する事が妥當であるとの結論を得た。依て、澱粉を糖質原料として其儘の形で利用するに際しては以上の精製法に依て純白な精製澱粉として採用するのが望ましい。然し此處で附記したい事は、澱粉を其儘の形でなく他の加工した方法で利用する場合は此の限りではない。澱粉加工品の利用に就いては次回に報告したい。何は兎も角、穀物澱粉乃至其の加工品を米澱粉に置き換えて酒造可能ならば合理的である。

(附記) 乾燥に際し實驗室的にはアルコール脱水を行つたが工業的には棚式乾燥室に減壓裝置をし、此の中で濡れ澱粉を棚ザル敷布上に薄層として擴げ乾燥するを良しとする。

總 括

酒造糖質原料としての見地から澱粉の精製に就いて各種洗滌法を考究検討した結果を要約すると

- (1) 蒸溜水に依る洗滌では灰分31.5%が除去された。
- (2) 2%乳酸洗滌では灰分52.3%の減少であつた。
- (3) 0.2%苛性加里液では蛋白質48.2%, 脂肪39.5%; 0.03%消石灰では蛋白質24.2%, 脂肪26.9%の減少を示し、其の混液處理は更に其の効果を plus した。
- (4) 80%メタノール性酸、アルカリ液は総合的な洗滌効果あり、蛋白、脂肪、灰分共に除去率大であつた。
- (5) 各種溶剤に依る SOXHLET 抽出ではメタノール、エタノールがよく脱脂率80.7~78.0%, 脱蛋白率23.3~17.6%であつた。
- (6) メタノール、デオキサンの濃度別の洗滌効果は何れも85%濃度が脱脂に好適であつた。

尙、工業的、經濟的見地からは溶剤精製は無理であると考えられるので攪拌に依る酸、アルカリの交互處理が妥當であると思われる。

終りに臨み終始御指導を賜りました東大坂口謹一郎博士、阪大寺本四郎博士、科研飯田茂次主任研究員、守隨稀雪研究員に深謝します。

本實驗は大藏省、合成清酒組合の研究補助金に依る。

(本報の要旨は昭和29年10月大阪醸造學會に於いて講演した)

(362)

(佐藤, 麻生) リンゴの利用に関する研究 (第14報)

文 献

- 1) TAYLOR T.C. and NELSON T.M.: J. Am. Chem. Soc. 42, 1726 (1920). 2) SAMEC. M.: Kolloid Beihefte 47, 459 (1938). 3) SAMEC. M.: Kolloid Beihefte 53, 95 (1931). 4) SCHMIDT u. GRASMAN. E.: Ber. Ptsch. Chem. Ges. 54, 1860 (1921), SCHMIDT. E, GEISLER. E, ARNDT. P. u. JHLOW. F.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 23 (1923). 5) WHISTLER R.L., HILBERT G.E.: J. Am. Chem. Soc. 66, 1721 (1944). 6) LEHRMAN. L.: J. Am. Chem. Soc. 67, 1541 (1945). 7) SCHOCH I.J.: J. Am. Chem. Soc. 64, 2957 (1942). 8) 佐藤静一: 米澱粉に関する研究, p12 (1944). (昭和 30, 4, 11 受理)

リンゴの利用に関する研究 (第14報)

イオン交換樹脂によるペクチンの Dæsterification

佐藤 昭雄・麻 生 清 (東北大学農学部農産物利用研究室)

有機物の合成又は分解にイオン交換樹脂が触媒として工業的にも実験室的にも利用されている。この中エステルの加水分解に関しては主に脂肪族カルボン酸エステルについて反応速度論的見地や、その他種々の理論的方面から検討されているが、ペクチンの様な高分子のものについては、わづかに H. DEUEL 等¹⁾の研究があるだけであつて、それによると高分子の場合には樹脂によるエステル分解は硫酸或はアルカリによるよりも遙かに能率が劣るという結果になつている。我々はリンゴ粕から調製したペクチンについて二、三の樹脂によるエステル分解を試み、更に進んで低メトキシルペクチン (LMP と略す) 製造にこの方法が適用出来るか否かを検討した。

実験の部

I 試 料

ペクチン: リンゴ粕からアルミニウム沈澱法²⁾により調製したペクチンを鹽酸酸性エタノールより再沈澱精製して用いた。即ち灰分その他の夾雑物を除くための精製方法³⁾としては粗ペクチンの約1%溶液をつくり、これに鹽酸含有エタノールを夫々0.05N, 55%濃度になる様に加えてペクチンを沈澱させた後、絹布で搾り再び熱水に溶かして鹽酸酸性エタノールによる沈澱精製を繰返した。次に鹽酸を除くために沈澱を再度熱水にとかし、75%濃度になる様にエタノールを加えてペクチンを沈澱させ、その濾液について Cl^- の反応がなくなるまで75%エタノールで洗滌した。最後に沈澱を95%エタノール、エーテルで夫々1回宛洗い、乳鉢で粉碎後エタノール、エーテルの臭がなくなるまで30°Cで乾燥した。

イオン交換樹脂: カチオン交換樹脂としては Amberlite IR-120 (スルホン酸型), Nalcite HCR (スルホン酸型) を、アニオン交換樹脂としては Amberlite IRA-410 (第4級アンモニウム鹽基型), Nalcite SAR (第4級アンモニウム鹽基型) を使用した。カチオン交換樹脂の再生には樹脂量と同量の4.0N鹽酸を用い、アニオン交換樹脂の再生には樹脂量の倍量の1.0N苛性ソーダを用いて行つた。再生後純水で充分洗滌、二、三日風乾した後篩により0.5~1.0mm直徑のものを選別した。樹脂の交換容量は再生樹脂1g當り25mlの純水と2gの固形NaClを加えて遊離する酸又は鹽基をフェノールフタレンを指示薬として0.1N苛性ソーダ又は0.1N硫酸で滴定して求めた。それによると各樹脂(風乾)の交換容量は次の通りであつた。

Amberlite IR-120	3.50 meq per g
Nalcite HCR	3.83 "
Amberlite IRA-410	1.50 "
Nalcite SAR	1.38 "

II 方法と結果

試験管に樹脂1g, 1%ペクチン溶液10ml, 純水2mlを採つて封じ、直ちに恒温湯浴中で攪拌し、この時を零時とした。反應中は樹脂とペクチン溶液が一様に接觸する様に30r.p.m.の攪拌装置を用いた。10時間後に試験管を破壊し、ガラス綿を用いて濾過し、更に樹脂を純水70~80mlで洗滌した。濾液は洗液と合し、遊離カルボキシル基を0.1N苛性ソーダでフェノールフタレンを指示薬として滴定した。反應温度は樹脂の熱に対する安定性によ